

(AD)

Docket:49291
Inv: Haruyo Fukui
et al.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-310174
(43)Date of publication of application : 28.11.1995

(51)Int.CI.

C23C 14/06
B23B 27/14
B23P 15/28
C23C 14/32

(21)Application number : 06-100154

(71)Applicant : KOBE STEEL LTD

(22)Date of filing : 13.05.1994

(72)Inventor : TANAKA YUSUKE
YAMADA YASUYUKI
ONISHI TAIJI

(54) HARD FILM, HARD FILM COATED TOOL AND HARD FILM COATED MEMBER EXCELLENT IN WEAR RESISTANCE

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce a hard film excellent in oxidation resistance by (Al, Ti)(C, N), furthermore having high hardness and showing excellent wear resistance without deteriorating the base material adhesion characteristic of the TiN film.

CONSTITUTION: The film formed on the surface of a base material has a chemical compsn. shown by $(Al_xTi_{1-x}ySi_y)(N_{2C1-z})$; where $0.05 \leq x \leq 0.75$, $0.01 \leq y \leq 0.1$ and $0.64 \leq z \leq 1$. The thickness of this hard film is preferably regulated to 0.1 to 20 μ m, and in the case the same hard film is formed on the surface of the base material by an arc discharge-system ion plating method, the hard film coated tool and hard film coated member excellent in wear resistance can be obtd.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 23.01.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2793773

[Date of registration] 19.06.1998

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

USPS EXPRESS MAIL
EV 636 851 788 US
DEC 12 2005

AD

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-310174

(43) 公開日 平成7年(1995)11月28日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 23 C 14/06		H 8414-4K		
B 23 B 27/14		A		
B 23 P 15/28		A		
C 23 C 14/32		B 8414-4K		

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平6-100154	(71) 出願人	000001199 株式会社神戸製鋼所 兵庫県神戸市中央区臨浜町1丁目3番18号
(22) 出願日	平成6年(1994)5月13日	(72) 発明者	田中 裕介 兵庫県明石市魚住町金ヶ崎西大池179番1 株式会社神戸製鋼所明石工場内
		(72) 発明者	山田 保之 兵庫県明石市魚住町金ヶ崎西大池179番1 株式会社神戸製鋼所明石工場内
		(72) 発明者	大西 泰司 兵庫県明石市魚住町金ヶ崎西大池179番1 株式会社神戸製鋼所明石工場内
		(74) 代理人	弁理士 植木 久一

(54) 【発明の名称】 耐摩耗性に優れた硬質皮膜、硬質皮膜被覆工具及び硬質皮膜被覆部材

(57) 【要約】

【目的】 TiN皮膜の有する母材密着性を損なうことなく、(A₁, Ti) (C, N) より耐酸化性に優れしかも高硬度を有して優れた耐摩耗性を発揮する硬質皮膜を提供する。

【構成】 基材表面に形成される皮膜であって、

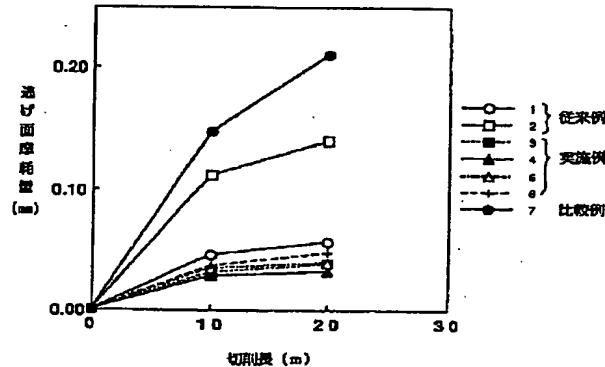
(A₁x Ti_{1-x-y} Si_y) (N_z C_{1-z})

但し、0.05 ≤ x ≤ 0.75

0.01 ≤ y ≤ 0.1

0.6 ≤ z ≤ 1

で示される化学組成からなる。尚上記硬質皮膜の厚さは0.1~20 μmにすることが好ましく、また上記硬質皮膜を、アーク放電方式イオンプレーティング法により基材表面に形成すれば耐摩耗性に優れた硬質皮膜被覆工具及び硬質皮膜被覆部材を得ることができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材表面に形成される皮膜であって、
 $(A1_x Ti_{1-x-y} Si_y) (Nz C1-z)$

但し、 $0.05 \leq x \leq 0.75$

$0.01 \leq y \leq 0.1$

$0.6 \leq z \leq 1$

で示される化学組成からなることを特徴とする耐摩耗性に優れた硬質皮膜。

【請求項2】 皮膜の厚さが $0.1 \sim 20 \mu m$ である請求項1記載の硬質皮膜。

【請求項3】 請求項1または2記載の硬質皮膜を、アーク放電方式イオンプレーティング法により基材表面に形成してなることを特徴とする耐摩耗性に優れた硬質皮膜被覆工具及び硬質皮膜被覆部材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、フライス加工、切削加工、穿孔加工等の加工に使用される切削工具の表面被覆材、或は金型、軸受け、ダイス、ロールなど高硬度が要求される耐摩耗部材の表面被覆材、もしくは成形機用スクリューやシリンダ等の耐熱・耐食部材の表面被覆材として有用な硬質皮膜、及び該硬質皮膜を被覆することによって優れた耐摩耗性を発揮する硬質皮膜被覆工具及び硬質皮膜被覆部材に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 高速度工具や超硬合金工具など高い耐摩耗性が要求される切削工具は、工具の基材表面に TiN や TiC 等の硬質皮膜を形成することにより耐摩耗性の向上が図られている。上記 TiN と TiC の耐摩耗性を比較すると、 TiN は高温域における耐酸化性の点で TiC より優れており、切削時の加工熱や摩擦熱によって生じる工具すくい面のクレータ摩耗に対して耐摩耗性を発揮する。しかも TiN は母材との密着性にも優れている。一方 TiC は TiN より硬度が高く、被削材と接する逃げ面のフランク摩耗に対して高い耐久性を有している。しかしながら耐酸化性に優れた TiN であっても酸化開始温度は $600^{\circ}C$ 程度であり、また高い硬度を有する TiC であってもそのビッカース硬さは 2000 程度であり、耐摩耗性の一層の改善が望まれていた。

【0003】 そこで例えば特開平2-194159には、 TiN や TiC の耐酸化性や硬度の向上を目的として、 Ti の一部を $A1$ に置換した $A1-Ti$ の複合窒化物や複合炭窒化物〔以下 $(A1-Ti) (C, N)$ と示す〕が開示されており、酸化開始温度は約 $800^{\circ}C$ 、ビッカース硬さは約 $2500 kg/mm^2$ という特性を示す硬質皮膜が開発されている。但し一層の高能率化が要求されている切削加工などの分野では、より優れた耐摩耗性を有する硬質皮膜の開発が期待されていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明はこうした事情

に着目してなされたものであって、 TiN 皮膜の有する母材密着性を損なうことなく、 $(A1-Ti) (C, N)$ より耐酸化性に優れしかも高硬度を有して優れた耐摩耗性を発揮する硬質皮膜を提供することを目的とするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成し得た本発明に係る耐摩耗性に優れた硬質皮膜とは、基材表面に形成される皮膜であって、

10 $(A1_x Ti_{1-x-y} Si_y) (Nz C1-z)$

但し、 $0.05 \leq x \leq 0.75$

$0.01 \leq y \leq 0.1$

$0.6 \leq z \leq 1$

で示される化学組成からなることを要旨とするものである。

【0006】 尚上記硬質皮膜の厚さは $0.1 \sim 20 \mu m$ にすることが好ましく、また上記硬質皮膜を、アーク放電方式イオンプレーティング法により基材表面に形成すれば耐摩耗性に優れた硬質皮膜被覆工具及び硬質皮膜被覆部材を得ることができる。

【0007】

【作用】 本発明者らは $(A1-Ti) (C, N)$ の耐摩耗性をより一層向上させることを目的として、耐摩耗性向上に有効な添加元素を検索した結果、 $(A1-Ti) (C, N)$ に Si を微量含有させた炭・窒化物は硬度が高く、しかも酸化開始温度も高くなることを見出し、硬質皮膜の組成が $(A1_x Ti_{1-x-y} Si_y) (Nz C1-z)$ で示される化学式において $0.05 \leq x \leq 0.75$ 、 $0.01 \leq y \leq 0.1$ 、 $0.6 \leq z \leq 1$ を満足する場合

30 は、高硬度で耐酸化性の良好な硬質皮膜となり優れた耐摩耗性を発揮することを突き止め、本発明を完成させた。

【0008】 さらに本発明に係る硬質皮膜は TiN の有する優れた基材密着性も損なうことがないので、金型や工具および耐摩耗部材等の基材表面に適用した場合も剥離の問題が生じず、皮膜の耐摩耗性を十分発揮する硬質皮膜被覆工具及び硬質皮膜被覆部材を得ることができる。

【0009】 尚本発明の硬質皮膜が従来の皮膜に比べて優れた耐摩耗性を発揮する理由としては十分に解明されたわけではないが、 Si を第3の金属元素として含有させることにより高温時におこる Ti の酸化を抑制したり、 $A1$ 酸化物からなる保護皮膜を著しく緻密化するからであると考えられる。

【0010】 本発明の硬質皮膜を構成する金属元素の組成は、 $(A1_x Ti_{1-x-y} Si_y)$ において x, y が $0.05 \leq x \leq 0.75$ 、 $0.01 \leq y \leq 0.1$ という条件式を満足することが必要である。 x の値が 0.05 未満であるか、または y の値が 0.01 未満では十分な耐酸化性の向上効果を得ることができない。また x の

値が0.75を超えるか、またはyの値が0.1を超えると皮膜の結晶構造が立方晶から六方晶へ変化してしまい、皮膜硬さが低下して十分な耐摩耗性が得られない。なお、xの下限値としては0.25が好ましく、0.56以上であることがより望ましい。xの上限値としては0.75が好ましく、0.7以下であることがより望ましい。yの下限値としては0.01が好ましく、0.02以上であることがより望ましい。yの上限値としては0.08が好ましく、0.05以下であることがより望ましい。

【0011】また本発明は上記金属元素の窒化物であっても炭・窒化物であっても優れた耐摩耗性を発揮するが、炭・窒化物の場合、窒素の原子比率が60%以上であることが必要である。即ち $N_z C_{1-z}$ で $0.6 \leq z \leq 1$ を満足することが必要であり、zの値が0.6未満の場合は皮膜の耐酸化性が低下してしまう。尚、zの値が0.8以上であると耐酸化性がより良好となる。

【0012】基材に被覆する場合の硬質皮膜の厚さとしては、0.1μm以上20μm以下であることが好ましい。0.1μm未満であると耐摩耗性が十分発揮できず、一方20μmを超えると衝撃力によって硬質皮膜にクラックが入ることがあり、望ましくない。なお、切削工具に適用する場合、工具基材本来の切れ刃の特性を生かし且つ優れた耐摩耗性を得るには、硬質皮膜の厚さを好ましくは1μm以上、更に好ましくは2μm以上、また上限について12μm以下、更に好ましくは、8μm以下が望まれる。また本発明は硬質皮膜を形成する基材の材質を限定するものではないが、基材表面に密着性よく被覆し、優れた耐摩耗性を発揮させるためには超硬合金や高速度工具鋼、ダイス鋼、サーメット、セラミック等の硬質物質が適している。

【0013】尚本発明に係る硬質皮膜を基材表面に形成する方法としては、イオンプレーティング法やスパッタリング法等に代表されるPVD法が挙げられるが、例えばアーク放電式イオンプレーティング法を採用する場合には以下に例示する方法を用いればよい。即ち、アーク放電により蒸発源であるカソードからイオン化させたA

1, TiおよびSiの金属成分を、N₂雰囲気および/またはCH₄雰囲気中でイオンプレーティングすることによって得ることができ、目的とする皮膜組成と同一金属組成のターゲットを使用すれば、安定した組成の皮膜が得られ易い。また基板にバイアス電位を印加すると、皮膜の密着性を一段と高めることができるので好ましい。尚、本発明はイオンプレーティング時のガス圧も特に限定するものではないが、 $1 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-2}$ Torr程度が好ましく、この範囲内であれば耐摩耗性の一段と優れた高結晶性の緻密な硬質皮膜が得られ易い。

【0014】以下実施例について説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではなく、前・後記の趣旨に従して適宜変更することは本発明の技術的範囲に含まれる。

【0015】

【実施例】

実施例1

皮膜の耐酸化性を調べるため、寸法7mm×25mmの白金箔からなる基材をアーク放電式イオンプレーティング装置に装着して400℃に加熱し、表1に示す種々の組成のカソードから金属元素を蒸発させると共に、反応ガスとしてN₂ガスあるいはN₂/CH₄混合ガスを導入して 7×10^{-3} Torrの雰囲気とし、且つ基材に-150Vの電位を印加することによって表1に示す種々の組成の皮膜を5μmの厚さで被覆した試験片を作製した。

【0016】電子プルーブX線マイクロアナリシスおよびオージェ電子分光法により皮膜の組成を求めると共に、下記条件で酸化試験を行った。結果は表1に示す。

30 (酸化試験の条件)

温度範囲：室温～1300℃

昇温速度：10℃/min

雰囲気：乾燥空気、大気圧

空気流量：150cc/min

【0017】

【表1】

No.	カソード材質	反応ガス	皮膜組成	酸化開始温度(℃)	硬さ(Hv)	備考
1	Al _{0.6} Ti _{0.4}	N ₂	(Al _{0.6} Ti _{0.4})N	820	2720	従来例
2	Al _{0.69} Ti _{0.30} Si _{0.005}	N ₂	(Al _{0.7} Ti _{0.29} Si _{0.007})N	820	2480	
3	Al _{0.59} Ti _{0.4} Si _{0.01}	N ₂	(Al _{0.6} Ti _{0.39} Si _{0.01})N	910	3040	
4	Al _{0.59} Ti _{0.4} Si _{0.01}	N ₂ /CH ₄	(Al _{0.6} Ti _{0.39} Si _{0.01})(N _{0.8} C _{0.2})	870	3180	
5	Al _{0.57} Ti _{0.38} Si _{0.05}	N ₂	(Al _{0.57} Ti _{0.38} Si _{0.05})N	1020	2950	
6	Al _{0.57} Ti _{0.38} Si _{0.05}	N ₂ /CH ₄	(Al _{0.57} Ti _{0.38} Si _{0.05})(N _{0.9} C _{0.1})	950	3060	
7	Al _{0.54} Ti _{0.36} Si _{0.1}	N ₂	(Al _{0.54} Ti _{0.36} Si _{0.1})N	1100	2750	
8	Al _{0.48} Ti _{0.32} Si _{0.2}	N ₂	(Al _{0.5} Ti _{0.3} Si _{0.2})N	1120	1900	比較例

【0018】表1から明らかなように、従来例の(Al, Ti)N皮膜(No.1)は、820℃で酸化が開始するのに対し、本発明に係る硬質皮膜(No.3～7)の酸化開始温度はいずれも870℃以上であり、耐酸化性が向上している。No.2はSi量が少ない場合の比較例であり、酸化開始温度が低く耐酸化性の向上が認められない。

【0019】実施例2

基材として超硬チップを用い、皮膜の厚みを10μmにする以外は、実施例1と同じ方法で試験片を作製した。試験片に形成された皮膜のマイクロピッカース硬さを荷重100gで測定したところ、表1に併記する結果が得られた。表1より明らかなように、本発明に係る皮膜(No.3～7)は従来例である(Al, Ti)N皮膜(No.1)と比較してより高い硬度を示している。一方、No.8はSi量が多過ぎる場合の比較例であり、皮膜の結晶構造が立方晶から六方晶へ変化している為、皮膜硬さが著しく低下している。

【0020】実施例3

超硬合金を基材として外径10mmの2枚刃エンドミルを作製し、夫々のエンドミルの刃部表面に表2に示す組成の硬質皮膜を4μmの厚さで形成した。硬質皮膜の形

成方法としては、No.2だけはるつぼ蒸着方式のイオンプレーティング法を用い、それ以外の硬質皮膜はアーケ放電方式イオンプレーティング法により形成した。アーケ放電方式の成膜条件としてはいずれも、基板温度を400℃とし、バイアス電圧を-150V印加し、反応ガスは7×10⁻³Torrで成膜した。

【0021】得られた硬質皮膜被覆エンドミルを用いて、下記条件の切削試験を行ない、エンドミル切れ刃逃げ面の摩耗量を測定した。結果は表2および図1に示す。

(切削条件)

切削方法：側面切削ダウンカット

被削材：SKD11(硬さHB219)

切込み：Rd 1mm×Ad 10mm

30 切削速度：60m/min

送り：0.07mm/tooth(270mm/min)

切削油：エアーブロー

切削長：20m

【0022】

【表2】

No.	成膜方法	皮膜組成	逃げ面摩耗量 (mm)	備考
1	アーク放電方式IP法	(Al _{0.6} Ti _{0.4}) N	0.056	従来例
2	るつぼ蒸着方式IP法	Ti (N _{0.8} C _{0.2})	0.140	
3	アーク放電方式IP法	(Al _{0.6} Ti _{0.39} Si _{0.01}) N	0.038	実 施 例
4	アーク放電方式IP法	(Al _{0.58} Ti _{0.39} Si _{0.03}) N	0.032	
5	アーク放電方式IP法	(Al _{0.57} Ti _{0.38} Si _{0.05}) N	0.039	
6	アーク放電方式IP法	(Al _{0.54} Ti _{0.36} Si _{0.1}) N	0.047	
7	アーク放電方式IP法	(Al _{0.5} Ti _{0.3} Si _{0.2}) N	0.210	比較例

【0023】表2および図1の結果から明らかなように、本発明に係る硬質皮膜被覆エンドミル (No. 3～6) は、従来例 (No. 1, 2) と比較して逃げ面摩耗量が少なくフランク摩耗に対する耐摩耗性が優れています。No. 7はSi量が多過ぎる場合の比較例であり、逃げ面摩耗量が多く、耐摩耗性が十分でない。

【0024】実施例4

JIS規格SKH51相当の高速度工具鋼を基材として外径10mmのJIS規格ドリルを作製し、実施例3と同じ方法でドリル刃部表面に表3に組成を示す硬質皮膜を形成した。

【0025】得られた硬質皮膜被覆ドリルを用いて、下*

No.	成膜方法	皮膜組成	平均穴明け個数	備考
1	アーク放電方式IP法	(Al _{0.6} Ti _{0.4}) N	638	従来例
2	るつぼ蒸着方式IP法	Ti (N _{0.8} C _{0.2})	322	
3	アーク放電方式IP法	(Al _{0.6} Ti _{0.39} Si _{0.01}) N	755	実 施 例
4	アーク放電方式IP法	(Al _{0.58} Ti _{0.39} Si _{0.03}) N	988	
5	アーク放電方式IP法	(Al _{0.57} Ti _{0.38} Si _{0.05}) N	866	
6	アーク放電方式IP法	(Al _{0.54} Ti _{0.36} Si _{0.1}) N	792	
7	アーク放電方式IP法	(Al _{0.5} Ti _{0.3} Si _{0.2}) N	180	比較例

【0027】表3の結果から明らかなように、本発明に係る硬質皮膜被覆ドリル (No. 3～6) は、従来例 (No. 1, 2) と比較して平均穴明け個数が多く切削寿命が長い。No. 7はSi量が多過ぎる場合の比較例であり、平均穴明け個数が少なく、切削寿命が短い。

【0028】実施例5

JIS規格SKD61相当の金型材を用いて、寸法40×20×5mmの基材 (No. 1～3) を作製し、夫々の基材に実施例1と同様の方法で厚さ5μmの硬質皮膜を形成した。表4に示すとおり、No. 1の基材にはT

*記条件の切削試験を行ない切削寿命を調べた。結果は表3に示す。

(切削条件)

切削方法：穴明け加工、各5本切削

被削材：S55C (硬さHB220)

20 切削速度：30m/min

送り：0.15mm/rev

切削長さ：30mm (貫通穴)

切削油：水溶性エマルジョン型切削油

【0026】

【表3】

iN皮膜を形成し、No. 2の基材には(Al_{0.5} Ti_{0.5})N皮膜を形成し、No. 3の基材には(Al_{0.58} Ti_{0.39} Si_{0.03})N皮膜を形成し、下記の条件で熱サイクル試験を行ない耐久性を調査した。結果は表4に示す。

(熱サイクル試験条件)

高温槽：800°C ～ 保持時間：110秒

低温槽：水冷 ～ 保持時間：10秒

【0029】

【表4】

符号	皮膜組成	クラック発生のサイクル数	備考
1	TiN	150	従来例
2	(Al _{0.5} Ti _{0.5})N	63.5	
3	(Al _{0.58} Ti _{0.39} Si _{0.03})N	96.0	実施例

【0030】表4の結果から明らかな通り、本発明に係る硬質皮膜（No. 3）は従来例の硬質皮膜（No. 1, 2）と比較して熱サイクルに対しても優れた特性を示す。

【0031】

【発明の効果】本発明は以上の様に構成されており、従来のTiN皮膜や（Ti, Al）N皮膜と比較しても優

れた耐摩耗性および耐酸化性を示す硬質皮膜が得られることとなり、さらに上記硬質皮膜を部材表面に被覆することにより優れた耐摩耗性及び耐酸化性を発揮する高硬度部材が提供できることとなった。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例で得た表面被覆工具の逃げ面摩耗量と切削長の関係を表すグラフである。

【図1】

